A.P

EJU

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

REC'D 3 0 JUL 1999
WIPO PCT

PCIJER99/01756

FR99/1756

# BREVET D'INVENTION

09/744877

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION** 

### **COPIE OFFICIELLE**

### PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 2 6 JUIL. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE SIEGE 26 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 PARIS Cédex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30





Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation	d'un	dépôt	par télécople	1
		٠,		

DATE DE REMISE DES PIÈCES  2 & JUIL 1998  N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL  DÉPARTEMENT DE DÉPÔT  DATE DE DÉPÔT  2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle    Demande divisionnaire   Demande divisionnaire   Demande de brevet européen   Demande de brevet d'invention   Demande de brevet européen   Demande de brevet d'invention   Demande de de de demande de brevet européen   Demande de la redevance   De	1 Nom et adresse du demandeur ou du mandataire à qui la correspondance doit être adressée  BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE 8, Avenue Percier 75008 PARIS  n°du pouvoir permanent références du correspondant téléphone B 98/1940 FR/AJC  certificat d'utilité n° date  oui non  d'épaisseur non-uniforme à la surface
d'un substrat de silicium"	
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN	code APE-NAF
France Télécom	Société Anonyme
Nationalité (s) Française  Adresse (s) complète (s)  6, place d'Alleray, 75015 PARIS -  En cas d'insuff 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs oui prouis pour la lère fois  5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES requise pour la lère fois  6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'Inuméro  7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°  8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)  A. CASALONGA  (bm 92-10441)  Conseil en Propriété Industrielle	Pays
6, place d'Alleray, 75015 PARIS -	FRANCE
En cas d'insuff 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs oui 🙀 non	fisance de place, poursuivre sur papier libre
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES requise pour la 1ère fois	requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT DE pays d'origine numéro	UNE DEMANDE ANTÉRIEURE date de dépôt nature de la demande
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°	date n° date
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)  A. CASALONGA (bm 92-10441) Conseil en Propriété Industrielle	E DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'IN



B 98/1940 FR

## BREVET D'INVENT

CERTIFICAT D'UTILITE

#### DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

750 960

#### TITRE DE L'INVENTION:

Tél.: 01 53 04 53 04 - Télécopie: 01 42 93 59 30

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS
26bis, rue de Saint-Pêtersbourg
75800 Paris Cédex 08

"Procédé de formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur non-uniforme à la surface d'un substrat de silicium"

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Société Anonyme dite : France Télécom

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

- 1) Aomar HALIMAOUI 70, avenue de Constantine 38100 GRENOBLE
- 2) André GROUILLET 9, rue Adrien Ricard 38000 GRENOBLE

NOTA: A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

A. CASALONGA (bm 92-10441)

Conseil en Propriété Industrielle

Paris, le 28 Juillet 1998

BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE 8, Av nue Percier 75008 PARIS

seront les plus élevées.

5

10

15

20

25

### Procédé de formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur nonuniforme à la surface d'un substrat de silicium.

La présente invention concerne de manière générale un procédé pour former une couche d'oxyde de silicium et plus particulièrement une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur non-uniforme à la surface d'un substrat de silicium.

En microélectronique, la couche d'oxyde de grille qui est un élément fondamental de nombreux dispositifs semi-conducteurs tels que les transistors MOS, est de plus en plus mince. Aussi, dans la technologie 0,18 µm, on prévoit des épaisseurs inférieures à 4 nm pour la couche d'oxyde de grille. Cette diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde de grille conduit nécessairement à réduire les tensions d'alimentation des dispositifs afin d'éviter une dégradation prématurée de la couche d'oxyde de grille. Dans le cas des microprocesseurs, il n'est pas toujours possible de réduire la tension d'alimentation, à cause des bus d'entrée/sortie (bus E/S) qui nécessitent des tensions plus élevées. Pour résoudre ce problème, on a fait croître, sur des zones déterminées d'un même substrat de silicium, des couches d'oxyde de silicium d'épaisseurs différentes, les couches d'oxyde les plus épaisses étant formées là où les tensions appliquées

Pour obtenir, sur une surface d'un même substrat de silicium, une couche d'oxyde de silicium présentant deux épaisseurs différentes dans des zones prédéterminées de la surface du substrat, on a utilisé un procédé d'oxydation en deux étapes.

La première étape du procédé consistait à faire croître par oxydation une première couche d'oxyde de silicium d'épaisseur uniforme sur la surface du substrat. La deuxième étape consistait à faire croître par oxydation une deuxième couche d'oxyde de silicium, mais avec un masquage de zones prédéterminées de la surface du substrat déjà recouverte de la première couche d'oxyde pour ainsi obtenir une couche finale d'oxyde de plus grande épaisseur dans les zones non masquées.

L'inconvénient majeur de ce procédé est la contamination de l'oxyde de grille pendant les étapes de masquage et de gravure.

5

10

15

20

25

30

35

Pour remédier aux inconvénients du procédé de masquage précédent, on a récemment proposé un procédé de croissance d'une couche d'oxyde d'épaisseur non uniforme en une seule étape. Ce procédé consiste à former à la surface du substrat, des zones prédéterminées ayant une cinétique d'oxydation ralentie par implantation ionique d'azote dans ces zones prédéterminées, là où l'on souhaite obtenir une couche d'oxyde plus mince, puis à faire croître une couche d'oxyde de silicium par oxydation de la surface du substrat de silicium. Un tel procédé est décrit autre autres dans l'article "Formation of Ultrathin Nitrided SiO<sub>2</sub> Oxides by direct Nitrogen Implantation into Silicon (Formation d'Oxydes SiO<sub>2</sub> nitrurés ultraminces par implantation directe d'azote dans du silicium)", H.R. Soleimani, B.S. Doyle et A. Philipossian - J. Elechtrochem. Soc., Vol. 142, N°8, août 1998.

Ce dernier procédé présente également de graves inconvénients. En effet, la forte dose d'azote implanté (>10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>) conduit inévitablement à la dégradation de la couche mince d'oxyde de grille. Cet inconvénient est d'autant plus gênant que les zones implantées sont majoritaires sur le substrat et que la couche d'oxyde y est plus mince (donc plus sensible aux problèmes de dégradation).

La présente invention a donc pour objet un procédé pour faire croître sur une surface d'un substrat de silicium une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur non-uniforme et remédiant aux inconvénients des procédés de l'art antérieur.

Le procédé, selon l'invention, se caractérise par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

a) l'implantation dans des zones prédéterminées du substrat d'une dose effective d'atomes d'une espèce chimique accélérant la cinétique d'oxydation du substrat; et

b) la croissance par oxydation d'une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur non-uniforme sur la surface du substrat.

Les espèces implantables accélérant la cinétique d'oxydation d'un substrat de silicium comprennent le silicium, le germanium, l'argon, le néon, l'hélium, le phosphore et l'arsenic. Les espèces préférées sont Si, Ge, Ar, Ne et He et mieux Si, Ge et Ar.

5

10

15

20

25

30

Bien que l'implantation de phosphore ou d'arsenic accélère la cinétique d'oxydation d'un substrat de silicium, ces espèces présentent toutefois l'inconvénient d'être des dopants du silicium qui modifient ses propriétés électriques, ce qui n'est pas toujours souhaitable.

L'accélération de la cinétique d'oxydation d'un substrat de silicium dépend bien évidemment de la nature de l'espèce chimique implantée, de la dose implantée et de l'énergie d'implantation. En général, la dose d'espèce chimique implantée variera entre  $5.10^{13}$  et  $5.10^{15}$  atomes. cm<sup>-2</sup>, de préférence de  $1.10^{15}$  à  $5.10^{15}$  atomes.cm<sup>-2</sup>.

L'énergie d'implantation peut varier de moins de 2 keV à plus de 100 keV, mais est généralement de 2 à 80 keV, de préférence de 2 à 15 keV.

L'implantation d'atomes d'une espèce chimique dans un substrat de silicium est classique et bien connue dans la technique. Ainsi, on peut utiliser un procédé et un appareillage d'implantation ionique classique où l'espèce chimique à implanter est ionisée avant d'être accélérée au moyen d'un champ électrique.

Un appareillage classique pour effectuer une telle implantation est l'appareil VARIAN de type SHC 80.

Le procédé de l'invention peut être utilisé avec tout type de substrat de silicium, cristallin, polycristallin ou amorphe.

L'étape de croissance de la couche d'oxyde de silicium est classique et peut être effectuée par oxydation dans un four standard à une température supérieure à 300°C et sous une atmosphère oxydante, telle que oxygène, oxygène dilué, vapeur d'eau, ozone ou autres. On peut également utiliser d'autres procédés d'oxydation classiques tels que l'oxydation sous plasma, l'oxydation électrochimique, l'oxydation thermique rapide (RTO).

#### **EXEMPLE**

On a fait croître sur des plaquettes de silicium une couche d'oxyde de silicium par oxydation thermique dans un four standard (de marque SVG) à une température de 900°C pendant 6 minutes, sous atmosphère d'oxygène.

Certaines des plaquettes ont été préalablement soumises à une implantation ionique d'argon de manière semblable mais avec des énergies d'implantation différentes (Appareil d'implantation VARIAN SHC 80).

On a mesuré par ellipsométrie l'épaisseur des couches d'oxyde de silicium obtenues. Les résultats sont donnés dans le tableau I cidessous.

15 TABLEAU I

5

10

30

35

Epaisseur de la couche d'oxyde formée nm.

20	Energie d'implantation Dose implantée	2 keV	10 keV	80 keV
	5.10 <sup>13</sup> at. cm <sup>-2</sup>	4.78	5.74	. <del>-</del>
25	5.10 <sup>14</sup> at. cm <sup>-2</sup>	5.66	5.92	6.0
23	1.10 <sup>15</sup> at. cm <sup>-2</sup>	6.01	6.75	_
	5.10 <sup>16</sup> at. cm <sup>-2</sup>	8.8	12.3	11.0

A titre comparatif, l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue dans les mêmes conditions d'oxydation sur une plaquette de silicium semblable n'ayant pas subi d'oxydation est de 4,7 nm.

L'implantation de Ne ou He conduit aux mêmes résultats que l'argon.

5

10

L'implantation de phosphore ou d'arsenic, avec une énergie de 10 keVet avec des doses d'implantation de 2.10<sup>15</sup> atomes.cm<sup>-2</sup> et 3.10<sup>15</sup> atomes.cm<sup>2</sup>, ont conduit à des couches d'oxyde de 12 et 17 nm, respectivement.

Du fait que le procédé selon l'invention est basé sur l'accroissement de la cinétique d'oxydation d'un substrat de silicium et non sur un ralentissement de cette cinétique, ce qui est le cas de l'art antérieur, on élimine le risque de dégradation des zones dans lesquelles la couche d'oxyde est la plus mince tout en obtenant des couches d'oxyde d'épaisseurs accrues adaptées pour supporter des tensions plus élevées, par exemple au niveau des bus E/S.

#### REVENDICATIONS

- 1. Procédé pour former sur une surface d'un substrat de silicium une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur non-uniforme, caractérisé en ce qu'il comprend :
- a) l'implantation dans des zones prédéterminées du substrat d'une dose effective d'atomes d'une espèce chimique accélérant la cinétique d'oxydation du substrat; et

5

10

. 15

20

25

- b) la croissance par oxydation d'une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur non-uniforme sur la surface du substrat.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les espèces chimiques sont choisies parmi Si, Ge, Ar, Ne, He, P et As.
- 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape d'implantation est une étape d'implantation ionique.
- 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'énergie d'implantation est comprise entre 2 et 100 keV, de préférence 2 à 80 keV.
- 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la dose implantée est de  $5.10^{13}$  à  $5.10^{15}$  atomes.cm<sup>-2</sup>, de préférence  $1.10^{15}$  à  $5.10^{15}$  atomes.cm<sup>-2</sup>.
- 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de croissance par oxydation est une étape d'oxydation dans un four, d'oxydation par plasma, d'oxydation électrochimique ou d'oxydation thermique rapide.
- 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape de croissance de la couche d'oxyde de silicium est une étape d'oxydation dans un four à une température d'au moins 300°C et sous atmosphère oxydante.